

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего профессионального образования**  
**«Томский государственный педагогический университет»**  
**(ТГПУ)**

Ректор  УТВЕРЖДАЮ  
В.В. Обухов  
2014 г.



**ПРОГРАММА**

**вступительных испытаний в аспирантуру**  
**по направлению подготовки:**  
**04.06.01 Химические науки**

**Профиль: 02.00.04 Физическая химия**

**(квалификация – Исследователь. Преподаватель-исследователь)**

## Пояснительная записка

Программа вступительного испытания в аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, профиль: 02.00.04 Физическая химия составлена в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта по специальности 050101.65 Химия и Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению подготовки магистров 050100.68 Педагогическое образование.

Вступительные испытания проводятся в форме экзамена, цель которого выявить способности и готовность абитуриента к обучению по образовательным программам аспирантуры.

Ответ абитуриента оценивается по пятибалльной системе.

### Критерии оценки ответа абитуриента

**5 - «Отлично»:** Абитуриент демонстрирует высокий уровень владения теоретическими знаниями; свободно ориентируется в вопросах теории и практики. В своем ответе он апеллирует к классическим трудам и работам современных исследователей; проявляет умение доказательно объяснять факты и явления; владеет навыком выявлять причинно-следственные и межпредметные связи. Абитуриент обнаруживает умение критично относиться к научной информации, доказательно формулирует свое мнение. Ответ логически построен, речь грамотная, осмысленно использует в суждениях общенаучную и профессиональную терминологию, не затрудняется в ответах на заданные членами комиссии вопросы.

**4 - «Хорошо»:** Абитуриент демонстрирует достаточно высокий уровень овладения теоретическими знаниями, свободно ориентируется в специальных терминах. В ответе абитуриент ссылается на классические общепризнанные научные труды и работы современных авторов. Абитуриент проявляет умение доказательно объяснять факты и явления, однако, допускает некоторые неточности. Ответ иллюстрируется собственными наблюдениями, примерами из учебной практической деятельности; прослеживаются межпредметные связи. В целом ответ имеет логическую последовательность в изложении материала; речь профессионально грамотная; на вопросы предоставляет развернутые правильные ответы.

**3 - «Удовлетворительно»:** Абитуриент знает основной материал, но испытывает трудности в его самостоятельном изложении; ориентируется в вопросах с помощью дополнительных уточнений. Испытывает трудности в объяснении фактов и процессов. В ответе ссылается на классические труды и работы современных исследователей, но не в полном объеме; слабо прослеживаются межпредметные связи; нарушена логика в выстраивании ответа. После дополнительных наводящих вопросов абитуриент высказывает собственные суждения относительно дискуссионных вопросов, но проявляет недостаточно сформированную профессиональную позицию; допускает неточности при использовании общенаучной и профессиональной терминологии.

**2 - «Неудовлетворительно»:** Абитуриентом не усвоена большая часть изученного ранее материала, имеются лишь отдельные отрывочные представления, не прослеживаются межпредметные связи. Не проявлена способность доказательно объяснять факты и процессы; отсутствует умение критично относиться к научной информации, а также собственная точка зрения и логические рассуждения относительно проблемных вопросов. Отрывочные теоретические высказывания не иллюстрируются собственными наблюдениями, примерами из учебной практической деятельности. Абитуриент не владеет общенаучной и профессиональной терминологией, испытывает значительные затруднения в ответах на уточняющие и дополнительные вопросы членов комиссии.

## Содержание специальной дисциплины, соответствующей профилю направления подготовки

### 1. Введение. Предмет и задачи физической химии.

#### Первое начало термодинамики.

- 1.1. Основные понятия химической термодинамики.
- 1.2. Внутренняя энергия, теплота и работа. Первое начало термодинамики.
- 1.3. Работа расширения газов. Равновесные процессы.
- 1.4. Тепловые эффекты реакции при постоянном давлении и объеме. Понятие об энтальпии. Закон Гесса.
- 1.5. Термохимические уравнения и расчеты.
- 1.6. Теплоемкость и ее связь с термодинамическими функциями и зависимость от температуры.
- 1.7. Кинетическая теория газов.
- 1.8. Теплоемкость идеального газа при постоянных давлении и объеме.
- 1.9. Теплоемкость двух – и многоатомных газов
- 1.10. Работа расширения идеального газа в изопрцессах.
- 1.11. Зависимость теплового эффекта от температуры (закон Кирхгофа).

### 2. Второе и третье начала термодинамики.

- 2.1. Обратимые и необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второе начало термодинамики.
- 2.2. Цикл Карно и максимальный коэффициент полезного действия.
- 2.3. Понятие об энтропии, ее изменение в обратимых и необратимых процессах. Математическая формулировка второго начала термодинамики.
- 2.4. Изменение энтропии в необратимых процессах. Энтропия как критерий направления процессов. Критика идеалистического толкования второго начала термодинамики.
- 2.5. Изменение энтропии при фазовом переходе и нагревании. Изменение энтропии при фазовом переходе и нагревании.
- 2.6. Изменение энтропии в процессах с идеальным газом.
- 2.7. Связь энтропии с термодинамической вероятностью, уравнение Больцмана.
- 2.8. Третье начало термодинамики.
- 2.9. Постулат Планка и вычисление абсолютных энтропий.
- 2.10. Изобарный и изохорный потенциалы.
- 2.11. Взаимосвязь термодинамических потенциалов.
- 2.12. Термодинамические потенциалы как критерий самопроизвольного протекания процессов и достижения равновесия.

### 3. Химическое и фазовое равновесие.

- 3.1. Химический потенциал и условия равновесия систем.
- 3.2. Химический потенциал идеального и реального газа. Летучесть.
- 3.3. Химический потенциал растворов. Активность.
- 3.4. Коэффициент активности и ионная сила раствора.
- 3.5. Изотерма химической реакции и константа равновесия.
- 3.6. Различные способы выражения констант равновесия.
- 3.7. Направление химической реакции. Стандартный изобарный потенциал реакции и вычисление константы равновесия (при любой температуре).
- 3.8. Характеристические функции. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.
- 3.9. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары и изохоры реакции.
- 3.10. Принцип подвижного равновесия Ле Шателье.

- 3.11. Условие равновесия в гетерогенных системах.
- 3.12. Правило фаз Гиббса.
- 3.13. Физико – химический и термический анализ. Двухкомпонентная система с эвтектикой.
- 3.14. Химические соединения и твердые растворы.
- 3.15. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса для фазовых превращений.

#### **4. Термодинамика растворов неэлектролитов**

- 4.1. Основные понятия. Парциальные молярные величины. Уравнения Гиббса – Дюгема. Идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы. Химический потенциал компонентов идеального раствора.
- 4.3. Давление насыщенного пара над раствором. Законы Рауля и Генри.
- 4.4. Кипение и замерзание растворов. Эбулиоскопия и криоскопия.
- 4.5. Осмотическое давление растворов. Закон Вант – Гоффа.
- 4.6. Взаимная растворимость жидкостей. Закон Коновалова.
- 4.7. Перегонка смеси жидкостей. Ректификация.
- 4.8. Ограниченно и взаимно нерастворимые жидкости. Перегонка с водяным паром.
- 4.9. Закон распределения. Экстрагирование.

#### **5. Растворы электролитов**

- 5.1. Основы теории электролитической диссоциации.
- 5.2. Отклонение растворов электролитов от закона Рауля и Вант – Гоффа. Изотонический коэффициент.
- 5.3. Основы электростатической теории сильных электролитов.
- 5.4. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов.
- 5.5. Закон независимости движения ионов.
- 5.6. Скорость движения ионов и числа переноса.
- 5.7. Измерение электропроводности растворов электролитов. Кондуктометрия.
- 5.8. Закон разбавления слабых электролитов.
- 5.9. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Буферные растворы.
- 5.10. Произведение растворимости труднорастворимых соединений.
- 5.11. Гидролиз. Константа гидролиза и константа диссоциации кислоты.

#### **6. Электрохимия**

- 6.1. Понятие об электродных потенциалах. Уравнение Нернста.
- 6.2. Гальванический элемент и его ЭДС.
- 6.3. Нормальный водородный электрод.
- 6.4. Измерение ЭДС.
- 6.5. Классификация электродов. Электроды первого и второго рода.
- 6.6. Окислительно – восстановительные электроды. Хингидронный электрод.
- 6.7. Стекланный электрод.
- 6.8. Химические электрохимические цепи. Нормальный элемент Вестона.
- 6.9. Концентрационные цепи с переносом и без переноса.  
Определение коэффициента активности.
- 6.10. Потенциометрическое титрование.
- 6.11. Термодинамика электрохимических цепей и кинетика электрохимических реакций.
- 6.12. Электрохимическая и концентрационная поляризация.  
Предельный ток диффузии. Напряжение разложения и перенапряжения.
- 6.13. Полярография.
- 6.14. Электролиз водных растворов и расплавов электролитов. Законы электролиза.
- 6.15. Электролиз в промышленности.
- 6.16. Кислотные и щелочные аккумуляторы.

- 6.17. Топливные элементы.
- 6.18. Электрохимическая коррозия металлов.
- 6.19. Защита металлов от коррозии.

## **7. Химическая кинетика**

- 7.1. Механизм, скорость, молекулярность, порядок и константа скорости химических реакций. Закон действия масс.
- 7.2. Реакции первого порядка.
- 7.3. Реакции второго и третьего порядка с одинаковыми начальными концентрациями исходных веществ.
- 7.4. Реакции второго порядка с различными начальными концентрациями исходных веществ.
- 7.5. Частный и общий порядок реакции. Определение константы и порядка реакции из кинетических зависимостей.
- 7.6. Реакции  $n$ -ого порядка и определение порядка реакции по времени полураспада.
- 7.7. Сложные реакции. Последовательные реакции первого порядка. Метод стационарных концентраций Боденштейна.
- 7.8. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант – Гоффа и уравнение Аррениуса.
- 7.9. Теория активных столкновений.
- 7.10. Теория переходного состояния.
- 7.11. Сопряженные реакции.
- 7.12. Цепные процессы.
- 7.13. Неразветвленная цепная реакция (получение фосгена).
- 7.14. Разветвленные цепные реакции.
- 7.15. Фотохимические реакции.
- 7.16. Закон фотохимической эквивалентности и квантовый выход.
- 7.17. Скорость фотохимической реакции на примере получения хлористого водорода.
- 7.18. Кинетика гетерогенных процессов.

## **8. Катализ**

- 8.1. Общие сведения о катализе.
- 8.2. Теория промежуточных соединений в гомогенном катализе.
- 8.3. Гомогенный катализ в растворах.
- 8.4. Техническое значение гетерогенного катализа.
- 8.5. Физическая адсорбция и хемосорбция.
- 8.6. Адсорбция на границе твердого тела с газом и жидкостью. Уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра.
- 8.7. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ и определение величины активной поверхности твердых веществ.
- 8.8. Кинетика адсорбционно – каталитических реакций.
- 8.9. Активационный процесс в гетерогенных каталитических реакциях.
- 8.10. Теория активных центров Тейлора.
- 8.11. Мультиплетная теория Баландина.
- 8.12. Теория активных ансамблей Кобозева.
- 8.13. Приготовление гетерогенных катализаторов.
- 8.14. Ферментативный катализ.
- 8.15. Катализ полупроводниками.

## Перечень вопросов для вступительных испытаний

### 1. Введение. Предмет и задачи физической химии. Первое начало термодинамики.

1. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы.
2. Термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные.
3. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях.
4. Вириальные уравнения состояния.
5. Первый закон термодинамики.
6. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость.
7. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций.
8. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
9. Формула Кирхгофа.
10. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

### 2. Второе и третье начала термодинамики.

1. Второй закон термодинамики.
2. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах.
3. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.
4. Фундаментальные уравнения Гиббса.
5. Характеристические функции.
6. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.
7. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.
8. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.
9. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа.
10. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.
11. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.

### 3. Химическое и фазовое равновесие.

1. Микро- и макросостояния химических систем.
2. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией.
3. Распределение Максвелла–Больцмана. Статистические средние значения макроскопических величин.
4. Ансамбли Гиббса. Каноническая функция распределения Гиббса.
5. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.
6. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии.
7. Постулат Планка и абсолютная энтропия. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.
8. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

9. Статистическая термодинамика реальных систем.
10. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая.
11. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты.

#### 4. Термодинамика растворов

1. Различные типы растворов.
2. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов.
3. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля.
4. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.
5. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.
6. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка.
7. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем.
8. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы.
9. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода.
10. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
11. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах.

#### 5. Электрохимия

1. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов.
2. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов.
3. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.
4. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи.
5. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе.
6. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала.
7. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.
8. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша.
9. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

#### 6. Химическая кинетика

1. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики.
2. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции.

3. Реакции переменного порядка. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций.
4. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.
5. Энергия активации и способы ее определения.
6. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул.
7. Теория активных столкновений. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.
8. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии.
9. Энергия и энтропия активации.

## 7. Катализ

1. Классификация каталитических реакций и катализаторов.
2. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
3. Гомогенный катализ.
4. Кислотно-основной катализ.
5. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций.
6. Катализ металлокомплексными соединениями.
7. Ферментативный катализ.
8. Гетерогенный катализ. Селективность катализаторов.
9. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
10. Основные промышленные каталитические процессы.

### Рекомендуемая литература

а) основная:

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учебник для вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – Изд. 5-е, испр. - М. : Высшая школа, 2009. -528 с.

б) дополнительная:

1. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: учебник для вузов / К. С. Краснов [и др.]; под ред. К. С. Краснова. – Изд. 3-е, испр. - М.: Высшая школа, 2001. -511 с.
2. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов / К. С. Краснов [и др.]; под ред. К. С. Краснова. – Изд. 3-е, испр. - М.: Высшая школа, 2001. - 318 с.
3. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия : учебник / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Изд. 2-е, испр. и перераб. - М. : Химия, КолосС , 2006. – 672 с.
4. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики : учебное пособие для вузов / Н. В. Карякин. - Нижний Новгород : изд. Нижегородского государственного университета, 2003. - 462 с.
5. Основы физической химии. Теория и задачи : учебное пособие для вузов / В. В. Еремин [др.]. - М. : Экзамен, 2005. - 478 с.
6. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций: методическое пособие. Ч. 1. / О. Х. Полещук, Д. М. Кижнер – Томск : издательство ТГПУ. Ч. 1. - 2007. - 172 с.
7. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций: методическое пособие. Ч. 2. / О. Х. Полещук, Д. М. Кижнер – Томск : издательство ТГПУ. Ч. 1. - 2009. - 155 с.



8. Романовский, Б. В. Основы химической кинетики : учебник / Б. В. Романовский. - М.: Изд. «Экзамен», 2006. – 415 с.
9. Эткинс, П. Физическая химия. В 3 ч. Ч. 1. Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Дж. де Паула ; пер. с англ.; под ред. В. В. Лунина, О. М. Полторака. - М.: Мир, 2007. – 494 с.

#### **Программное обеспечение и интернет-ресурсы**

Мультимедийные средства, лицензионные расчетные квантово-химические программы: ChemOffice, HyperChem, Gaussian, MolPro, Морас.

<http://www.mnr.gov.ru/>

<http://webbook.nist.gov/chemistry>

<http://en.wikipedia.org>

<http://bse.pnl.gov>

<http://www.xumuk.ru>

<http://www.chem.msu.su>

<http://www.dace.ru>

<http://www.hypercube.com>

<http://www.cambridgesoft.com>

<http://qcc.ru>

<http://scientific.narod.ru>

Программа вступительного испытания в аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, профиль: 02.00.04 Физическая химия составлена в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта по специальности 050101.65 Химия и Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению подготовки магистров 050100.68 Педагогическое образование.

Программу составили:

доктор хим. наук, профессор  
кафедры химии и методики обучения химии

 Л. П. Еремин


доктор хим. наук, профессор  
кафедры химии и методики обучения химии

 О. Х. Полещук

Программа вступительных испытаний в аспирантуру утверждена на заседании кафедры химии и методики обучения химии

Протокол № 4 от «10» сентября 2014 г.

Зав. кафедрой химии и методики обучения химии

 О. Х. Полещук

Программа вступительных испытаний в аспирантуру одобрена учебно-методической комиссией биолого-химического факультета ТГПУ.

Протокол 4 от «29» сентября 2014 г.

Председатель УМК БХФ по химии,  
доцент кафедры  
химии и методики обучения химии


 Е. П. Князева

Согласовано:

Проректор по НР

 К. Е. Осетрин

Проректор по НОУД

 О. А. Швабауэр

Директор ДННСР

 А. Ю. Михайличенко

Начальник УПОиДС

 Н. И. Медюха

Декан БХФ

 А. С. Минич